

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/038046 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C14C 1/06**

SUBKOWSKI, Thomas [DE/DE]; Wichernstr. 13, 68526
Ladenburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011326

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2003 (14.10.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:

102 49 077.5 21. Oktober 2002 (21.10.2002) DE
103 19 240.9 28. April 2003 (28.04.2003) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

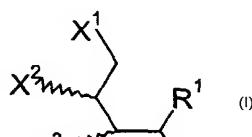
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LEMAIRE, Hans-Georg** [DE/DE]; Mainstr.6, 67117 Limburgerhof (DE). **TAEGER, Tilman Lüdecke** [DE/DE]; Breslauer Str. 35, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **PABST, Günther** [DE/DE]; Gaußstr.12, 68165 Mannheim (DE). **LAMALLE, Philippe** [FR/DE]; Wallstr.11, 67271 Lambenheim (DE). **BREUER, Michael** [DE/DE]; Chenoverstr.8, 67117 Limburgerhof (DE). **KRÖGER, Burkhard** [DE/DE]; Im Waldhof 1, 67117 Limburgerhof (DE).

(54) Title: METHOD FOR REMOVING HORN SUBSTANCES FROM ANIMAL SKIN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON HORNSUBSTANZEN AUS TIERHÄUTEN



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for removing horn substances from animal skin. Said method is characterised in that animal skins are treated in an aqueous bath containing between 0.05 and 5 wt. % - in relation to the weight of the salt - of at least one compound of general formula I or the corresponding alkali metallic salts or alkaline-earth metallic salts thereof or ammonium or phosphonium salts, the variables having the following definitions: R1 is selected from hydrogen or C1-C12 alkyl, unsubstituted or substituted by at least one S-H group or one O-H group; X1 to X4 are the same or different and selected from hydrogen, C1-C4 alkyl, O-H, S-H or N-HR2; and R2 represents

hydrogen or C1-C12 alkyl or a C1-C4-alkyl-C=O group, at least one X1 to X4 representing S-H. If R1 contains neither O-H nor S-H, at least one other X1 to X4 is selected from S-H, OH or NH-R2. Said aqueous bath also comprises at least one compound which catalyses the hydrolysis of peptide compounds.

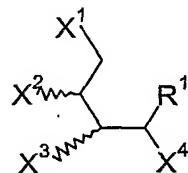
(57) **Zusammenfassung:** Zusammenfassung Verfahren zur Entfernung von Hornsubstanzen aus Tierhäuten, dadurch gekennzeichnet, dass man Tierhäute in wässriger Flotte mit 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Salzgewicht, einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I siehe Papierexemplar oder deren korrespondierenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen oder Ammonium- oder Phosphoniumsalzen behandelt, wobei die Variablen wie folgt definiert sind: R1 gewählt wird aus Wasserstoff oder C1-C12-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit einer oder mehreren S-H oder O-H-Gruppen; X1 bis X4 gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff, C1-C4-Alkyl, O-H, S-H oder N-HR2, R2 Wasserstoff oder C1-C12-Alkyl oder eine C1-C4-Alkyl-C=O-Gruppe bedeutet, wobei mindestens ein X1 bis X4 S-H bedeutet, und für den Fall, dass R1 weder O-H noch S-H enthält, mindestens ein weiteres X1 bis X4 ausgewählt ist aus S-H, OH oder NH-R2, und weiterhin mit mindestens einer Verbindung, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert.

WO 2004/038046 A1

Verfahren zur Entfernung von Hornsubstanzen aus Tierhäuten

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Hornsubstanzen aus Tierhäuten, dadurch gekennzeichnet, dass man Tierhäute in wässriger Flotte mit 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Salzgewicht, einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I



10

oder deren korrespondierenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen oder Ammonium- oder Phosphoniumsalzen behandelt, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

15 R^1 gewählt wird aus Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit einer oder mehreren S-H oder O-H-Gruppen;

X^1 bis X^4 gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, O-H, S-H oder N- HR^2 ,

20 R^2 Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl oder eine C_1 - C_4 -Alkyl-C=O-Gruppe bedeutet, wobei mindestens ein X^1 bis X^4 S-H bedeutet,

25 und für den Fall, dass R^1 weder O-H noch S-H enthält, mindestens ein weiteres X^1 bis X^4 ausgewählt ist aus S-H, OH oder NH- R^2 ,

und weiterhin mit mindestens einer Verbindung, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert.

30 Tierische Häute werden seit dem Altertum zu Leder verarbeitet. Bevor man mit der eigentlichen Lederherstellung, dem Gerben, beginnen kann, muss man die Tierhäute vorbereiten. Diese Vorbereitung findet im Allgemeinen in der sogenannten Wasserwerkstatt (englisch: beam house) statt und umfasst zahlreiche Arbeitsgänge. Die meisten dieser Arbeitsgänge dienen der Abtrennung von solchen Bestandteilen der
35 Tierhäute, die bei der späteren Lederherstellung bzw. im späteren Leder unerwünscht

häute, die bei der späteren Lederherstellung bzw. im späteren Leder unerwünscht sind. Zu den unerwünschten Bestandteilen gehören in der Regel beispielsweise die Haare zusammen mit den Haarwurzeln. Die Enthaarung der Tierhäute wird üblicherweise durch Chemikalien gefördert. Man unterscheidet dabei oxidative, reduktive und enzymatische Enthaarungsmethoden. Ein Überblick über Methoden findet sich in Herfeld, „Bibliothek des Leders“, Bd. 2, 1988, Seite 62-167 sowie in E. Heidemann, „Fundamentals of Leather Manufacturing“, E. Roether KG Druckerei und Verlag, Darmstadt 1993, Seite 165-218.

10 Meistens erfolgt die Enthaarung der Tierhäute weitgehend oder vollständig im sogenannten Äscher bzw. der Schwöde. Gängige und in der Herstellung günstige Enthaarungsreagenzien sind Na_2S und NaSH , letzteres oft auch als Natriumsulfhydrat bezeichnet. Beide Salze können in stark verunreinigter Form eingesetzt werden, „technisches Na_2S “ hat im Allgemeinen einen 65 Gew.-% nicht übersteigenden Gehalt an Na_2S , und „technisches NaHS “ üblicherweise einen Gehalt an 70-72 Gew.-% NaHS . Beide, Na_2S und NaHS , haben in der praktischen Anwendung Nachteile. Na_2S und NaHS lassen sich aus Sicherheitsgründen nur in stark alkalischem Milieu anwenden, weil sie beim Ansäuern giftigen und übel riechenden Schwefelwasserstoff entwickeln. Die Beseitigung des nicht verbrauchten Sulfids, insbesondere der sulfidhaltigen Abwässer, ist aus ökologischen und verfahrenstechnischen Gründen ein bedenklicher Schritt. Fällt man überschüssiges Sulfid aus, beispielsweise mit Fe^{2+} oder Fe^{3+} , so erhält man aufwändig abzutrennende Eisensulfidschlämme. Man kann auch versuchen, durch Oxidation mit beispielsweise H_2O_2 Sulfide in ökologisch unbedenkliche Salze zu überführen, man muss dann aber Korrosionsprobleme in Kauf nehmen.

25 Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, für die Behandlung der Tierhäute andere Reagenzien als Na_2S oder NaHS zu verwenden. Die meisten Versuche gehen aus von flüchtigen SH-Gruppen-haltigen organischen Reagenzien.

30 In US 1,973,130 wird der Einsatz organischer Schwefelverbindungen in Gegenwart von Kalk (Spalte 1, Zeile 40) zur Enthaarung von beispielsweise Kalbshäuten beschrieben. Insbesondere Ethylmercaptan ist ein übelriechendes Reagenz, und Ethylmercaptan enthaltende Abwässer sind schlecht aufzuarbeiten, was einer Verwendung von Ethylmercaptan in der Wasserwerkstatt entgegen steht.

35 In FR 1.126.252 wird die Enthaarung von Tierhäuten durch Einwirkung von Thioglykollamid (Beispiel 1) oder Thioglycerin (Beispiel 2) in Gegenwart von Ammoniumsulfat bei einem pH-Wert von 7-8 beschrieben.

40 Versuche, Na_2S bzw. NaHS durch Mercaptoessigsäure oder Mercaptoethanol bzw. deren Alkali- oder Erdalkalimetallsalze zu substituieren, führten jedoch nicht zum Er-

folg, weil beide Reagenzien und auch ihre Alkali- oder Erdalkalimetallsalze leicht Schwefelwasserstoff abspalten und äußerst unangenehm riechen. Auch Abwässer der Wasserwerkstatt, enthaltend Mercaptoessigsäure oder Mercaptoethanol bzw. Zersetzung- und Folgeprodukte, sind schlecht zu klären und strömen unangenehme Gerüche aus.

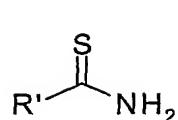
Aus der kosmetischen Industrie ist die Verwendung von 1,4-Dimercaptobutandiol-haltigen Formulierungen zur Entfernung von Hornsubstanzen, insbesondere Haaren, aus lebendem Gewebe bekannt, beispielsweise bei unerwünschtem Bartwuchs. So zeigt DE 21 31 630, dass man Mittel, bestehend aus mindestens 0,25 Gew.-% Dimercaptobutandiol und etwa 0,01 bis 40 Gew.-% einer wasserlöslichen Guanidinverbindung und einem pH-Wert von unter 12 auf Meerschweinchen aufbringen kann, um sie zu enthaaren, oder auf menschliche Hornhaut, um Schwiele zu beseitigen, ohne dass es zu Hautreizungen bei Meerschweinchen oder gar zu Erythrämie (bösertige Wucherungen des Bildungssystems der roten Blutkörperchen) kommt. Die Epidermis bleibt bei der in DE 21 31 630 beschriebenen Behandlung erhalten.

Aus EP-A 0 095 916 ist die Verwendung von Formulierungen, enthaltend Amioethanthiol und 1,4-Dimercaptobutandiol und eine Aminoguanidin- oder Diguanidverbindung, bekannt, um unerwünschte menschliche Körper- und Gesichtsbehaarung zu beseitigen. Auf Seite 2, Zeile 1 wird gelehrt, dass kleine Thiolmoleküle bevorzugt geeignet sind, um eine schnelle Enthaarung herbeizuführen, weil sie schneller in die Haut eindringen. Die Epidermis bleibt bei der in EP-A 0 095 916 beschriebenen Behandlung erhalten.

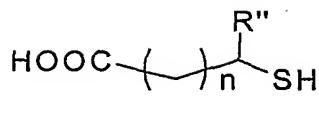
Aus EP-A 0 096 521 ist die Verwendung von Formulierungen, enthaltend beispielsweise 1,4-Dimercaptobutandiol und eine Aminoguanidin- oder Diguanidinverbindung, bekannt, um unerwünschte menschliche Körper- und Gesichtsbehaarung zu beseitigen. Die Epidermis bleibt bei der EP-A 0 096 521 beschriebenen Behandlung erhalten.

Weiterhin ist bekannt, dass man Kollagen modifizieren kann, indem man S-S-Brücken im Kollagen durch Umsetzung mit Dithioerythrol und anschließende Chlorierung mit Chloracetamid oder Chloressigsäure öffnen kann, s. beispielsweise E. Heidemann, „Fundamentals of Leather Manufacturing“, E. Roether KG Druckerei und Verlag, Darmstadt 1993, Seite 253. Auch kann man Proteinlösungen durch Zugabe von Dithioerythrol oder Dithiothreitol konservieren. Die Konservierung beruht auf einer Art Schutz vor Oxidation, weil Dithioerythrol üblicherweise statt der proteinischen SH-Gruppen als erstes oxidiert wird.

Aus DE 29 17 376 C2 ist bekannt, dass sich Tierhäute mit Enzymen in Gegenwart von Verbindungen der allgemeinen Formel A1 oder A2



A1



A2

enthaaren lassen. Dabei sind R' gewählt aus Wasserstoff, einer Aminogruppe und Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, n ist eine Zahl von 0 bis 6, und R'' ist ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Man behandelt die Tierhäute zunächst im sauren pH-Bereich mit Thioglykolsäure (Beispiel 1), Mercaptoessigsäure (Beispiel 2) oder Mercaptoethanol und Thioglykolsäure (Beispiel 3) oder einer Kombination mit Thioglykolsäure und Thioharnstoff. Die Vorbehandlungsmittel haben jedoch einen sehr unangenehmen Geruch.

In WO 96/19560 wird vorgeschlagen, Häute von Rindern mit 2 verschiedenen Enzymen und Dithiothreitol zu enthaaren (Beispiel 2, S. 14, Zeile 10 bis 12), wobei die Haare erhalten bleiben; es wird jedoch keine Anleitung zur Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens offenbart.

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren bereit zu stellen, um Hornsubstanzen aus Tierhäuten zu entfernen und die Epidermis möglichst weitgehend im selben Arbeitsgang zu entfernen, bei dem möglichst wenig unangenehme Gerüche verströmt werden. Es bestand insbesondere die Aufgabe, ein Verfahren bereit zu stellen, Hornsubstanzen so zu entfernen, dass sie möglichst weitgehend zerstört werden.

Es wurde nun gefunden, dass sich das eingangs definierte Verfahren vorzüglich eignet, um Hornsubstanzen aus Tierhäuten zu entfernen und die Epidermis möglichst weitgehend im selben Arbeitsgang zu entfernen, und dass die eingesetzten Reagenzien nur wenig oder keine unangenehmen Gerüche verströmen.

Unter Hornsubstanzen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Schwielen, Federn, Nägel- und Krallenteile und insbesondere Haare von Tieren verstanden.

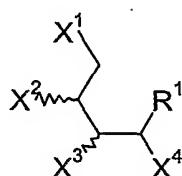
Die Tierhäute können Reste von Fleisch der betreffenden Tiere enthalten. Erfindungswesentlich ist jedoch, dass sie Hornsubstanzen enthalten. Dabei ist die Menge an Hornsubstanz, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tierhaut, unkritisch. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich sowohl zur Entfernung von großen Mengen an Hornsubstanz als auch zur Entfernung kleiner Haarreste.

Unter Tierhäuten werden im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht nur Häute von geschlachteten oder auf andere Art absichtlich getöteten Tieren verstanden, sondern auch von solchen Tieren, die aufgrund von Unfällen, beispielsweise Verkehrsunfällen oder Kämpfen mit Artgenossen oder anderen Tieren, oder durch natürliche Ursachen wie Alter oder Krankheit verendet sind.

Bei den Tierhäuten im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich üblicherweise um Tierhäute von Wirbeltieren wie z.B. Rindern, Kälbern, Schweinen, Ziegen, Schafen, Lämmern, Elchen, Wild wie beispielsweise Hirschen oder Rehen, weiterhin Vögeln wie beispielsweise Strauß, Fischen oder Reptilien wie beispielsweise Schlangen.

Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man vorteilhaft wie folgt vor.

Man behandelt Tierhäute mit 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Salzgewicht, einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

oder den korrespondierenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen oder Ammonium- oder Phosphoniumsalzen, wobei in Formel I die Reste wie folgt definiert sind:

20

R¹ ausgewählt aus

C₁-C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-

25 Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl oder n-Decyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

30 C₁-C₁₂-Alkyl, substituiert mit einer oder mehreren Hydroxy- oder Thiolgruppen wie Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 1,2-Dihydroxyethyl, 3-Hydroxy-n-Propyl, 2-Hydroxy-iso-Propyl, ω -Hydroxy-n-Butyl, ω -Hydroxy-n-Decyl, HS-CH₂-; HS-(CH₂)₂- oder HS-(CH₂)₃-,

und ganz besonders bevorzugt Wasserstoff,

X¹ bis X⁴ gleich oder verschieden und ausgewählt aus

Wasserstoff,

5 C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl
O-H, S-H oder N-HR², insbesondere O-H oder S-H,

R² Wasserstoff oder

10 C₁-C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl oder n-Decyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

15 15 oder H-C=O oder eine C₁-C₄-Alkyl-C=O-Gruppe bedeutet, beispielsweise Acetyl, C₂H₅-C=O, n-C₃H₇-C=O, iso-C₃H₇-C=O, n-C₄H₉-C=O, iso-C₄H₉-C=O, sec-C₄H₉-C=O, tert-C₄H₉-C=O,

20 20 in Gegenwart von mindestens einer Verbindung, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert.

Dabei bedeutet mindestens ein X¹ bis X⁴ S-H, und für den Fall, dass R¹ weder O-H noch S-H enthält, ist mindestens ein weiteres X¹ bis X⁴ ausgewählt aus S-H, OH oder 25 NH-R².

Bevorzugt ist mindestens eine, besonders bevorzugt sind mindestens zwei Gruppen X¹ bis X⁴ Hydroxylgruppen. Ganz besonders bevorzugt sind X² und X³ jeweils Hydroxylgruppen. Ganz besonders bevorzugt sind X¹ und X⁴ jeweils S-H-Gruppen, und ganz 30 besonders bevorzugt ist R¹ gleich Wasserstoff.

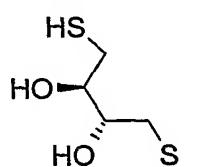
Unter den korrespondierenden Alkali- und Erdalkalimetallsalzen sind insbesondere die Mono- und Dinatriumsalze, Mono- und Dikaliumsalze sowie Kaliumnatriumsalze der Verbindungen der allgemeinen Formel I zu nennen, weiterhin die entsprechenden Calcium- und Magnesiumsalze. Auch sind die Ammoniumsalze bzw. primären, sekundären, tertiären und insbesondere quartären Mono- und Diammoniumsalze und 35 Phosphoniumsalze zu nennen. Natürlich sind auch Gemische aus Verbindungen der allgemeinen Formel I und deren korrespondierenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen oder Ammonium- oder Phosphoniumsalzen einsetzbar.

Bevorzugte Mono- und Diammoniumsalze haben als Kationen solche der Formel $N(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)^+$, wobei R^3 bis R^6 jeweils gleich oder verschieden sind und ausgewählt aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder CH₂-CH₂-OH. Beispielhaft seien Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Methylidiethanolammonium und n-

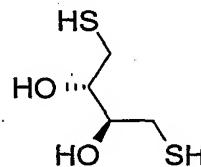
5 Butyldiethanolammonium genannt. Bevorzugte Mono- und Diphosphoniumsalze haben als Kationen solche der Formel $P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)^+$, wobei R^3 bis R^6 wie oben definiert sind.

Ganz besonders bevorzugt setzt man ein oder mehrere 1,4-Dimercaptobutandiole,

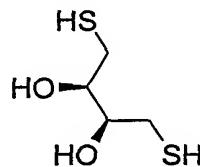
10 gewählt aus I a, I a' und I b,



I a



I a'



I b

ein oder deren korrespondierende Alkali- oder Erdalkalimetallsalze. I a bzw. I a' werden auch als Dithiothreitol, I b wird auch als Dithioerythrol bezeichnet. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von racemischem Dithiothreitol. I a, I a' und I b sind praktisch

15 geruchslose, leicht dosierbare und gut wasserlösliche Verbindungen.

Die Verbindungen I a bzw. I a' und I b sind bekannt und beispielsweise bei Aldrich oder AGROS Chemicals kommerziell erhältlich. Die Synthese weiterer Vertreter gelingt wie in US 4,472,569 oder J. Chem. Soc. 1949, 248 beschrieben beziehungsweise durch

20 analoge Umsetzungen.

Mindestens eine erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart von mindestens einer Verbindung, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert, durchgeführt.

25 Mindestens eine dieser Verbindungen ist vorzugsweise eine organische Verbindung.

Unter Verbindungen, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysieren, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht Brönsted-Säuren oder deren Salze zu verstehen.

30

Unter organischen Verbindungen, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysieren, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Enzyme zu verstehen. Bevorzugt sind Exo- und Endopeptidasen. Dabei kann es sich um Vertreter der

Hauptklassen von Proteasen, beispielsweise Serin-Proteasen, Cystein-Proteasen, Metalloproteasen und Saure Proteasen handeln.

Man kann ein Enzym einsetzen.

5

Man kann Mischungen aus 2 Enzymen einsetzen.

Beispiele für Serin-Proteasen sind Trypsin, Chymotrypsin, Elastase, Thrombin, Plasmin, Subtilisin und Acrosin.

10

Beispiele für Cystein-Proteasen sind Papain, Bromelain und Cathepsin B. Beispiele für Metallo-Proteasen sind Carboxypeptidase und ACE (Angiotensin-Konversionsenzym).

Beispiele für Saure Proteasen (Aspartat-Proteasen) sind Pepsin und HIV-Protease.

15

Besonders geeignet sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Serin-Proteasen wie beispielsweise Trypsin, Chymotrypsin, Subtilisin und Proteinase K sowie Varianten von der vorstehend genannten Enzyme. Varianten umfassen unter anderem Mutanten, die durch Insertion(en), Deletion(en) und Punktmutation(en) entstanden sind und im Vergleich zu der Protease, von der man jeweils ausgegangen ist, veränderte, insbesondere vorteilhafte Eigenschaften besitzen. Beispiele für veränderte Eigenschaften sind Thermostabilität, höhere Affinität zum enzymatisch umzusetzenden Substrat, (höhere) Substratspezifität und Verschiebung des pH-Optimums in den gewünschten pH-Bereich. Fragmente vorstehend genannter Proteasen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Varianten bezeichnet. Die Herstellung der Varianten erfolgt rekombinant mit den üblichen, z.B. in "Molecular Cloning - A Laboratory Manual" von Sambrook, Fritsch und Maniatis (1989) beschriebenen Methoden in einem geeigneten bakteriellen oder pilzlichen Wirtssystem. Ganz besonders bevorzugt sind Proteasen der vier Hauptklassen (Serin-, Cystein-, Metallo- und Saure Proteasen) mit spezifischer keratinolytischer Aktivität sowie Mischungen von diesen Enzymen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter Enzymen, die Peptidbindungen hydrolyseren, auch kommerziell erhältliche Enzym-Formulierungen zu verstehen. Beispiele für solche Produkte sind Alcalase 3.0T, Pyrase 250 MP, Konz. PTN 3.0 (type p) der Firma Novozymes, Prozym 6 der Firma TFL, Pankreatin der Firma Nordmark A, Pancreatina enzyme conc. der Firma Scientific Protein Laboratory, Alprolase 3m, Basozym® L10 und Basozym® S20 der Firma BASF-Aktiengesellschaft, Batinase (Hersteller: Genencor), Proteather (Hersteller: Amano), Protease L 660 (Hersteller: Genencor), Esperase (Hersteller: Novo Nordisk), Alcalase 2.4L (Hersteller: Novo Nordisk), Savinase (Hersteller: Novo Nordisk) und Prufact 4000 L (Hersteller: Genencor).

40

Wendet man die vorstehend genannten Enzyme oder Varianten derselben von diesen Enzymen allein oder in Mischungen im erfindungsgemäßen Verfahren an, so erreicht man nicht nur eine besonders gute Entfernung von Hornsubstanzen, sondern beobachtet auch einen weitgehenden oder bevorzugt vollständigen Abbau der Epidermis.

5

Im Allgemeinen genügt eine Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% Verbindung I, bezogen auf das Haut- bzw. Salzgewicht der Tierhäute. Bevorzugt sind 0,1 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt sind 0,25 bis 1,0 Gew.-%.

10 Die Einsatzmenge von Verbindung, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert, und insbesondere von Enzym wird üblicherweise in Löhlein-Volhard-Einheiten (LVEs) ausgedrückt. Üblicherweise dosiert man nicht reines Enzym, sondern verdünnte Formulierungen, die fest oder flüssig sein können.

15 Die Bestimmung der LVEs erfolgt nach an sich bekannten titrimetrischen Methoden, die auf dem Abbau von Kasein durch eine zu untersuchende Enzymformulierung oder ein zu untersuchendes Enzym und der anschließenden Titration der freigesetzten Carboxylgruppen mit 0,1 N NaOH beruht.

20 Eine LVE entspricht 0,00575 ml 0,1 N NaOH.

Erfindungsgemäß dosiert man 500 bis 2.000.000 LVE/kg, bevorzugt 1000 bis 50.000 LVE/kg, besonders bevorzugt 1500 bis 10.000 LVE/kg, jeweils bezogen auf das Salzgewicht der zu behandelnden Tierhaut.

25

Verbindung bzw. Verbindungen, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysieren, werden in der Regel in Mengen eingesetzt, die mindestens um den Faktor 10, bevorzugt 100, besonders bevorzugt 1000 kleiner sind als die Menge an Verbindung I, bezogen auf reine Verbindungen.

30

Insbesondere wenn man als Verbindung ein oder mehrere Enzyme verwendet, so dosiert man üblicherweise nicht das reine Enzym, sondern eine oder mehrere feste oder flüssige Formulierungen, die Verbindung enthält, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert.

35

Feste Formulierungen enthalten neben der Verbindung bzw. den Verbindungen, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert bzw. katalysieren, noch anorganische oder organische Feststoffe oder Gemische derselben. Beispiele für anorganische Feststoffe sind NaCl, Na₂SO₄, Kieselgur, NaHCO₃, Na₂CO₃ oder Kaolin, Betonite,

40 Tonminerale; geeignete organische Feststoffe sind beispielsweise Polysaccharide wie Stärke und modifizierte Stärke oder auch Harnstoff. Feste Formulierungen können wei-

terhin reduzieren wirkende Substanzen wie beispielsweise NaHSO_3 enthalten. Flüssige Formulierungen enthalten mindestens ein flüssiges Löse- bzw. Dispergiermittel, beispielsweise Wasser oder Mischungen aus Wasser und organischem Lösemittel.

5 Bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung der Tierhäute mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I und mindestens einer Verbindung, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert, im Äscher bzw. der Schwöde, und zwar entweder unter haarzerstörenden oder unter haarerhaltenden Bedingungen. Dabei gelingt es, im Äscher bzw. der Schwöde statt der üblichen Konzentration von etwa

10 2 bis 4 Gew.-% Na_2S bzw. NaHS , mit einer Konzentration von weniger als 0,1 Gew.-% Na_2S bzw. NaHS bei gleich großer Wirkung bezüglich der Entfernung von Hornsubstanzen auszukommen. In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, auf den Einsatz von Na_2S bzw. NaHS oder anderer übel riechender schwefelhaltiger Reagenzien zu verzichten.

15 15 Man behandelt die Tierhäute erfindungsgemäß in einer wässrigen Flotte. Dabei beträgt das Flottenverhältnis von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:2 bis 4:1, besonders bevorzugt bis 3:1 bezogen auf das Hautgewicht bzw. Salzgewicht der Tierhäute.

20 20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei pH-Werten von 6 bis 14, bevorzugt von 7 bis 12,3, besonders bevorzugt von 7,5 bis 10,5 und ganz besonders bevorzugt von 8,1 bis 10 durchgeführt.

25 25 Zur Einstellung des pH-Werts kann man so vorgehen, dass man bis zu 3 Gew.-% Kalk (auch Kalkhydrat), bezogen auf die Flotte, zugibt. Man kann aber auch die Kalkmenge auf maximal 0,3 Gew.-% reduzieren.

30 30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verzichtet man auf den Einsatz von Kalk. In der bevorzugten Ausführungsform setzt man 0,1 bis 4 Gew.-% einer oder mehrerer anorganischer basischen Alkalimetallverbindungen zu, beispielsweise ein oder mehrere Hydroxide oder Carbonate von Alkalimetallen, bevorzugt von Natrium oder Kalium und ganz besonders bevorzugt von Natrium. Andere geeignete anorganische basische Alkalimetallverbindungen sind Alkalimetallsilikate. Man kann statt basischer Alkalimetallverbindungen Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Amine wie beispielsweise Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin oder Triethylamin zusetzen oder Kombinationen aus Alkalimetallverbindung und einem oder mehreren Aminen.

40 40 Neben Wasser können organische Lösemittel in der Flotte sein, beispielsweise bis zu 20 Vol.-% Ethanol oder Isopropanol.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich in Gefäßen durchführen, in denen üblicherweise geäschert wird. Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren in drehbaren Fässern mit Einbauten durch. Die Drehzahl beträgt üblicherweise 0,5 bis 100/min, bevorzugt 1,5 bis 15/min und besonders bevorzugt bis 5/min. Falls über eine

5 Dauer von mehr als 8 Stunden geäschert werden soll, so beträgt die Drehzahl üblicherweise 0,5 bis 10/min, bevorzugt 1,5 bis 5/min und besonders bevorzugt bis 3/min für 5 Minuten innerhalb jeder Stunde, d.h. 5 Minuten drehen und 55 Minuten Ruhepause pro Stunde.

10 Die Druck- und Temperaturbedingungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Allgemeinen unkritisch. Als geeignet hat sich die Durchführung bei Atmosphärendruck erwiesen; ein auf bis zu 10 bar erhöhter Druck ist ebenfalls denkbar. Geeignete Temperaturen sind 10 bis 45°C, bevorzugt 15 bis 35°C und besonders bevorzugt 25 bis 30°C.

15 Man kann die Verbindung bzw. Verbindungen der allgemeinen Formel I am Beginn des Äscherprozesses dosieren, man kann aber zunächst die Tierhäute unter basischen Bedingungen einweichen und erst nach einiger Zeit eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I und mindestens eine Verbindung, welche die Hydrolyse von 20 Peptidbindungen katalysiert, zudosieren. Die Dosierung kann in einem Schritt erfolgen, d.h. die Gesamtmenge der eingesetzten Verbindung bzw. Verbindungen I wird in einem Schritt dosiert; man kann Verbindung I auch portionsweise oder kontinuierlich dosieren. Ebenso kann man mit mindestens einer Verbindung, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert, verfahren. Verbindung I und Verbindung, welche die 25 Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert, können zusammen oder getrennt dosiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich in einem Zeitraum von 5 Minuten bis 48 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 36 Stunden und besonders bevorzugt 20 Minuten 30 bis 15 Stunden durchführen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man organische Polyelektrolyten zusetzen.

35 Unter organischen Polyelektrolyten werden generell organische Polymere mit einer großen Zahl ionisch dissoziierbarer Gruppen verstanden, die integraler Bestandteil der Polymerketten sein können oder seitlich an diese angehängt sein können. Im Allgemeinen trägt jede der statistischen Wiederholungseinheiten mindestens eine in wässriger Lösung ionisch dissoziierbare Gruppe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung 40 werden auch sogenannte Ionomere zu den organischen Polyelektrolyten gezählt, das sind solche organische Polymere, in denen viele, aber nicht jede Wiederholungseinheit

eine ionisch dissoziierbare Gruppe trägt. Polymere mit nur einer oder zwei ionisierbaren Gruppen an den jeweiligen Kettenenden, oder im Falle von verzweigten Polymeren einer Anzahl von dissoziierbaren Gruppen entsprechend der Anzahl Kettenenden, zählen nicht zu Polyelektrolyten im Sinne der vorliegenden Erfindung.

5

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann man Polybasen, Polysäuren, Polyampholyte oder deren Polysalze oder Mischungen derselben einsetzen. Dabei sind unter Polysäuren solche organische Polyelektrolyten zu verstehen, die in wässrigem Medium unter Abspaltung von Protonen dissoziieren, beispielsweise mit Polyvinylsulfonsäure, Polyvinylschwefelsäure, Polyvinylphosphonsäure, Polymethacrylsäure oder Polyacrylsäure als statistischer Wiederholeinheit. Unter Polybasen sind solche organische Polyelektrolyten zu verstehen, die Gruppen oder Reste enthalten, die durch Reaktion mit Brönsted-Säuren protoniert werden können, beispielsweise Polyethylenimine, Polyvinylamine oder Polyvinylpyridine. Unter Polyampholyten versteht man üblicherweise solche Polymere, die sowohl solche Wiederholeinheiten enthalten, die in wässrigem Medium unter Abspaltung von Protonen dissoziieren, als auch solche Wiederholeinheiten, die durch Reaktion mit Brönsted-Säuren protoniert werden können. Unter Polysalzen versteht man üblicherweise einfache oder insbesondere mehrfach deprotonierte Polysäuren.

20

Vorzugsweise verwendet man im erfindungsgemäßen Verfahren synthetische Polyelektrolyten.

25

Selbstverständlich kann man zur Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens noch gerbereiübliche Hilfsstoffe zusetzen, beispielsweise Phosphine, wie z. B. Triphenylphosphin oder Tris(2-Carboxyethyl)-phosphinhydrochlorid, weiterhin Hydroxylamin, Harnstoff, Guanidin bzw. Guanidinium-Hydrochlorid, Hydrazin, Biozide, Tenside und Emulgatoren.

30

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich vorzüglich enthaarte Blößen herstellen. Man findet, dass auch die Epidermis bereits nach kurzer Behandlungsdauer vollständig oder zumindest weitgehend abgelöst wird. Weiterhin findet man, dass insbesondere bei der Behandlung von Tierhäuten ganz oder partiell schwarzer Tiere wie beispielsweise schwarzunter Rinder auch ein wesentlicher Anteil oder sogar sämtliches Melanin zerstört oder aus der Blöße entfernt wird, so dass man besonders helle Blößen erhält. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher besonders helle Blößen, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

40

Weiterhin wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäß hergestellten Blößen ganz vorzüglich zur Herstellung von Leder eignen. Nach gerbereiüblicher Weiterverarbeitung der erfindungsgemäßen Blößen, d.h. Beizen, ggf. Entkälken, Pickeln, chromfreies Ger-

ben oder Chromgerbung, Nachgerben und Zurichten beobachtet man, dass man die erfindungsgemäß hergestellten Blößen zu Leder mit einer verbesserten Flächenausbeute und geringeren Schwellungsschäden weiterverarbeiten kann, verglichen mit Leder, das aus Blößen hergestellt wird, die mit Hilfe von beispielsweise Na_2S , NaHS , Thioglykolsäure oder Aminethanol enthaart wurden. Außerdem lassen sich die erfindungsgemäß hergestellten Blößen besonders egal färben. Wenn man im erfindungsgemäßen Verfahren auf den Einsatz von Kalk verzichtet, so erhält man erfindungsgemäße von Kalkschatten freie Blößen mit besonders flachen und glatten Narben.

5 10 Man beobachtet nur geringe, vorzugsweise keine Nubuckierung.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann in der weiteren Verarbeitung auf den Beizschritt verzichtet werden.

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Leder, hergestellt aus den erfindungsgemäßen Blößen. Sie zeichnen sich durch insgesamt vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften aus.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehenden Abwässer, insbesondere Abwässer von erfindungsgemäßen Verfahren, in denen ohne Na_2S , NaSH oder Mercaptane wie Aminoethanol oder Thioglykolsäure gearbeitet wird, besonders gut aufarbeiten lassen. Nach Beendigung der Einwirkung von einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I sowie einer oder mehrerer Verbindung, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert, auf die 25 Tierhäute trennt man die erhaltenen Blößen von der Flotte, beispielsweise durch einfaches Herausnehmen der Blößen oder durch Ablassen der Flotte. Die abgetrennte Flotte wird im Folgenden auch als erfindungsgemäße Restflotte oder als Restflotte bezeichnet. Die Restflotte enthält unter anderem abreagierte und gegebenenfalls nicht verbrauchte Verbindung der allgemeinen Formel I, daneben basische Alkalimetallverbindung oder basische Amine oder Kalk und insbesondere Reste der von den Blößen 30 abgetrennten Hornmaterialien und der Epidermis sowie gegebenenfalls Melanin und/oder Abbauprodukte von Melanin. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Restflotte keine merkbaren Anteile aus Verbindung der allgemeinen Formel I.

35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Restflossen, die nur geringe Mengen an Na_2S und bevorzugt weder Na_2S noch NaHS enthalten und als organische Schwefelverbindungen solche der allgemeinen Formel I sowie deren Umsetzungs- und Folgeprodukte aus der Entfernung von Hornsubstanzen aus Tierhäuten, sowie organische Schwefelverbindungen, die aus den Tierhäuten stammen. Die erfindungsgemäß 40 Restflossen können neu Melanin und/oder Abbauprodukte von Melanin enthalten

sowie Melamin und/oder Abbauprodukte von Melanin stammen. Außerdem wird die Salzfracht durch Anwendung des Verfahrens bei pH-Werten kleiner 12,4, insbesondere bei pH-Werten von 7 bis 10 erheblich reduziert. Dies ist insbesondere dann möglich, wenn man auf den Einsatz von Kalk verzichtet hat. Die erfindungsgemäßen Flotten

5 sind erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Sie sind im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Restfritten der Gerbereien fast geruchlos und besonders einfach aufzuarbeiten.

In den Restfritten befinden sich Umsetzungs- und Folgeprodukte von Verbindungen

10 der allgemeinen Formel I, die aus der Entfernung von Hornsubstanzen aus den Tierhäuten resultieren, hauptsächlich Hydrolyse- und Oxidationsprodukte von Verbindungen der allgemeinen Formel I zu nennen und mit Hilfe von organischer Verbindung hydrolysierte Proteine.

15 Es wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Restfritten besonders leicht aufarbeiten lassen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Aufarbeitung von erfindungsgemäßen Restfritten. Das erfindungsgemäße Aufarbeitungsverfahren

20 umfasst mehrere Schritte.

In einem ersten, optionalen Schritt trennt man die erfindungsgemäßen Blößen vom Kalk ab. Dieser Schritt ist naturgemäß nur dann erforderlich, wenn man Kalk bei der Behandlung der Tierhäute eingesetzt hat, andernfalls ist er nicht erforderlich. Die Abtrennung erfolgt durch Absetzen, Flotation, Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren, wobei bei großen Mengen an erfindungsgemäßen Restfritten die Abtrennung des Kalks durch Dekantieren, Absetzen oder Filtrieren bevorzugt ist. Durch den vorstehend beschriebenen ersten Schritt werden Kalk-freie Restfritten zugänglich.

30 Anschließend neutralisiert man die Kalk-freien Restfritten dann mit Säure, bis ein pH-Wert von 2 bis 8, bevorzugt 3 bis 7, besonders bevorzugt 4 bis 5 erreicht ist.

Als Säuren sind organische oder anorganische Säuren geeignet. Beispielhaft seien Salzsäure, Phosphorsäure, CO₂, Ameisensäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Adipinsäure sowie Dicarbonsäuregemische aus Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure genannt. Bei Ansäuerung kann ohne besondere Maßnahmen bezüglich sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs gearbeitet werden.

40 Die im Äscher bzw. der Schwöde von der Blöße entfernten Proteine fallen aus oder schwimmen auf, so dass man sie in einem weiteren Schritt mechanisch abtrennt, beispielsweise durch Filtration oder Flotation.

Es wurde weiterhin gefunden, dass man erfindungsgemäße Restflotten nach der Neutralisation und der Abtrennung der Proteine hervorragend zur Weiche der Rohhäute verwenden kann. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die

5 Verwendung der erfindungsgemäßen neutralisierten und von Proteinen befreiten Restflotten als Medium für die Weiche von Rohhäuten. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Aufarbeitung von erfindungsgemäßen Restflotten durch Neutralisation und Abtrennung von Proteinen.

10 Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Allgemeines

Bestimmung von LVE

15 Man verwendete Kasein Hammarsten (kommerziell erhältlich bei E. Merck, Art. 2242) als 4 Gew.-% Lösung.

20 Eine 4 Gew.-% Lösung von Kasein wurde hergestellt, indem 40 g Kasein bei Temperaturen bei bis zu 60°C mit 800 ml destilliertem Wasser und 32 ml 1 N NaOH verdünnt wurden, wobei so lange gemischt wurde, bis keine Niederschläge oder ungelöste Feststoffe mehr vorhanden waren. Die Lösung wurde auf 25°C abgekühlt und mit 0,1 N NaOH bzw. 0,1 N HCl auf einen pH-Wert von 8,2 eingestellt. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser auf 1000 ml verdünnt.

25 50 ml der oben beschriebenen Kasein-Lösung wurden mit 10 ml der zu untersuchenden Formulierung der Verbindung(en), welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert, gemischt und der pH-Wert mit 0,1 N NaOH bzw. 0,1 N HCl auf einen pH-Wert von 8,2 eingestellt. Nach 60 Minuten bei 37°C wurde die Reaktion durch Zugabe von 30 20 ml 0,1 N HCl und 20 ml 10 Gew.-% Na₂SO₄-Lösung abgebrochen, von eventuell gebildeten Niederschlägen abfiltriert und 20 ml entnommen, die man mit 0,1 N NaOH gegen Phenolphthalein titrierte.

35 Eine Blindprobe wurde gemacht, indem die oben genannten Reagenzien gemischt wurden ohne Zugabe der zu untersuchenden Formulierung der Verbindung(en), welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert. Es wurde wie oben beschrieben weitergearbeitet. Die Differenz des Verbrauchs an NaOH, multipliziert mit 17,39 und geteilt durch die eingesetzte Enzymmasse in g, entspricht den LVE/g.

40 Im Folgenden beziehen sich alle Angaben in Gew.-% auf das Salzgewicht, wenn nicht anders angegeben.

Allgemeine Arbeitsvorschriften:

1. Weiche

5

Weiche unter Verwendung von Wasser

Die gesalzene Haut eines Süddeutschen Rindes wurde zunächst bei 28°C mit 150 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% $C_{15}H_{31}-O-(CH_2-CH_2-O)_7-H$ 120 Minuten in einem Fass bei leichter Bewegung vorgeweicht. Die Flotte wurde abgelassen (X1-1 „Flotte Vorweiche“, 200 Gew.-%) und danach mit 100 Gew.-% Wasser, 0,2 Gew.-% $C_{15}H_{31}-O-(CH_2-CH_2-O)_7-H$ und 0,5 Gew.-% Na_2CO_3 bei gelegentlichem Bewegen 19 Stunden eingeweicht. Anschließend wurde die Flotte abgelassen (X1-2 „Flotte Hauptweiche“, 100 Gew.-%).

15

2. Haarzerstörender Äscher des Vergleichsbeispiels V1

Für das Vergleichsbeispiel V1 wurden 100 Gewichtsteile Salzgewicht in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Inneneinbauten nacheinander mit 80 Gewichtsteilen Wasser und 1,0 Gew.-% Mercaptoethanol beaufschlagt. Nach 30 Minuten folgten 0,8 Gew.-% NaSH (70 Gew.-%) und 1 Gew.-% Kalkhydrat für weitere 30 Minuten. Es folgten im Abstand von 30 Minuten je 0,75 Gew.-% Natriumsulfid und 0,75 Gew.-% Natriumsulfid zusammen mit 1,0 Gew.-% Kalk. Das Fass wurde weitere 30 Minuten bei 15 Umdrehungen/Minute betrieben. Anschließend wurden weitere 70 Gewichtsteile Wasser und 1,0 Gew.-% Kalk dosiert. Nach 10 Stunden bei 23 bis 27°C und 5 Minuten pro Stunde mit 3 Umdrehungen/Minute wurden die Versuche beendet, indem die Flotte abgelassen (Probe V1-3 „Flotte Äscher“, 150 Gew.-%) und die Blöße einmal 15 Minuten mit 150 Gewichtsteilen Wasser gewaschen wurde (Probe V1-4 „Waschflotte Äscher“, 150 Gew.-%).

30

Vor der Weiterverarbeitung wurde die Blöße entfleischt und gespalten (2,8 mm).

2.1. Weiterverarbeitung der Blöße nach Vergleichsbeispiels V1 in der Entkälzung

35 Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößengewicht, Narbenspalt, 2,8 mm (entspricht 75 % Salzgewicht), wenn nicht anderes angegeben ist. Die Entkälzung wurde bei einer Temperatur von 25 bis 32°C durchgeführt. Versuchsparameter finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1 Versuchsparameter der Weiterverarbeitung der Blöße aus V1

Versuch	Menge [Gew.-%]	Produkt	pH- Wert	Zeit [min]
V1	150	Wasser, 2x Flotte ablassen (V1-5/V1-6 „Waschflotte Entkälzung“, 300 Gew.-%)	8,6	20
	100	Wasser		
	0,2	Entkälzungsmittel Decaltal® ES-N, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft		
	0,2	C ₁₅ H ₃₁ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₇ -H (1:3 verdünnt)		
	0,2	NaHSO ₃ Flotte ablassen (V1-7 „Flotte Entkälzung“, 100 Gew.-%)		20
	50	Wasser		
	1,0	Entkälzungsmittel Decaltal® ES-N, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft		45
	1,0	Basozym® C10, 1000 LVE/g		45
	150	Flotte ablassen (V1-8 „Flotte Beize“, 50 Gew.-%) Wasser Flotte ablassen (V1-9 „Waschflotte Beize“, 150 Gew.-%)		10

5 Die Penetration der Neutralisation über den Hautquerschnitt wurde mit Phenolphthalein
als Indikator überprüft. Der hierzu notwendige Zeitbedarf wurde notiert.

2.2. Pickel und Gerbung der Blöße nach Vergleichbeispiel V1

10 Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößengewicht, Narben-
spalt, 2,8 mm (entspricht 75 % Salzgewicht), wenn nicht anderes angegeben ist.

15 In einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Einbauten wurden 100 Gew.-% der jeweiligen erfindungsgemäßen Blöße E1 bis E6 mit 40 Gew.-% Wasser und
6 Gew.-% NaCl (8°Be) versetzt. Nach 10 Minuten wurden 1,0 Gew.-% des
Fettungsmittels Lipoderm Licker® A1 zugegeben, kommerziell erhältlich bei BASF
Aktiengesellschaft, und nach 20 Minuten wurden 0,4 Gew.-% wässrige Ameisensäure
(20 Gew.-%) zugesetzt. Nach 30 Minuten wurden 0,8 Gew.-% 98 Gew.-%
Schwefelsäure zugesetzt; der pH-Wert betrug 3,0. Nach weiteren 90 Minuten wurden
2,5 Gew.-% einer mit Wasser im Volumenverhältnis 1:3 verdünnten Dispersion des
20 Relugan® GTP, 3,0 Gew.-% einer mit Wasser im Volumenverhältnis 1:2 verdünnten
Dispersion des Syntangerbstoffes Basyntan® SW flüssig (beide Reagenzien
kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft) und 2,0 Gew.-% eines

gesellschaft) und 2,0 Gew.-% eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts, hergestellt nach US 5,186,846, Beispiel „Dispergiermittel 1“, zugegeben. Man ließ 90 Minuten bei gelegentlichem Drehen einwirken und stumpfte mit 0,2 Gew.-% Natriumformiat auf einen pH-Wert von 3,9 ab. Nach 15 Stunden Ein-

5 wirkzeit gab man weitere 0,2 Gew.-% Natriumformiat und 0,2 Gew.-% NaHCO_3 zu. Der pH-Wert betrug nun 4,0. Nach weiteren 90 Minuten gab man 0,2 Gew.-% einer im Volumenverhältnis 1:3 mit Wasser verdünnten Dispersion von Fungizid Cortymol® Fun zu.

10 Nach beendeter Einwirkung ließ man die Restflotte ab und erhielt die Restflotte V-0.

3. Erfindungsgemäße Beispiele E1 bis E7

3.1. Haarzerstörender Äscher der erfindungsgemäßen Beispiele E1 bis E7

15 Für die erfindungsgemäßen Beispiele E1 bis E5 wurden 100 Gewichtsteile Salzgewicht in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Inneneinbauten mit 50 Gewichtsteilen Wasser beaufschlagt. Das Fass wurde gedreht. Anschließend wurde die aus Tabelle 2 ersichtliche Menge an Enzym und nach 60 Minuten die aus Tabelle 2

20 ersichtliche Menge racemischem Dithiothreitol („DTT“) zugegeben. Der pH-Wert betrug 7,5. Nach der aus Tabelle 2 ersichtlichen Zeit wurde als „Base 1“ NaOH-Lösung (50 Gew.-% in Wasser) zugegeben. Der pH-Wert stieg auf den in der Tabelle angegebenen Wert. In den Beispielen E1 bis E5 wurde jeweils noch die in Tabelle 2 angegebene Menge NaOH-Lösung (50 Gew.-% in Wasser) als „Base 2“ nachdosiert, wobei 25 der pH-Wert auf den in der Tabelle angegebenen Wert stieg.

Das Fass wurde jeweils 5 Minuten mit 5 U/min gedreht und 55 Minuten unbewegt gelassen, danach wurde der Bewegungscyclus wiederholt. Nach 10 Stunden Einwirkzeit wurde 50 Gew.-% Wasser zugegeben, die Flotte abgelassen, mit 150 Gew.-% Wasser versetzt, 10 Minuten bewegt und die Waschflotte erneut abgelassen.

30 Beispiel E6 wurde analog durchgeführt, jedoch wurde NaOH-Lösung durch festes MgO ersetzt und auf die Nachdosierung von Base verzichtet.

35 Beispiel E7 wurde analog durchgeführt, jedoch wurde auf Zugabe von Base verzichtet.

Tabelle 2: Versuchsparameter des Äschers der erfindungsgemäßen Beispiele

Beispiel	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
Enzym	Basozym L10	Pyrase 250 mp	Alcalase 3.0t	Alcalase 3.0t	Basozym L10	Basozym L10	Basozym L10 (a) und Basozym S20 (b)
Menge Enzym [Gew.-%]	2,0	0,006	0,016	0,008	1,0	2,0	1,5 (a) 0,4 (b)
LVE/g	1000	350.000	250.000	250.000	1000	1000	1000 (a) 2000 (b)
DTT [Gew.-%]	0,75	0,75	0,75	0,75	1,5	0,75	1,5
Base 1 [Gew.-%]	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	1,0	-
pH-Wert	10,7	10,7	10,7	12,1	12,1	10,5	8,5
Zeit [h]	3	3	3	0,5	0,5	-	0,5
Base 2 [Gew.-%]	1,5	1,5	1,5	0,4	0,4	-	-
pH-Wert	12,4	12,4	12,4	12,4	12,4	10,5	8,5
Flotte Äscher	E1-3	E2-3	E3-3	E4-3	E5-3	E6-3	E7-3
Waschflotte Äscher	E1-4	E2-4	E3-4	E4-4	E5-4	E6-4	E7-4

Basozym L 10 gelegentlich als Basozym L 10 bezeichnet: proteolytische Enzympräparation mit 1000 LVE/g.

5 Man erhielt die erfindungsgemäßen Blößen B E1 bis B E7.

Vor der Weiterverarbeitung wurden die Blößen entfleischt und gespalten (2,8 mm).

3.2. Pickel und Gerbung der Blößen der erfindungsgemäßen Beispiele E1 bis E7

10

Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößengewicht, Narbenspalt, 2,8 mm (entspricht 75 % Salzgewicht), wenn nicht anderes angegeben ist.

15

In einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Einbauten wurden 100 Gew.-% der jeweiligen erfindungsgemäßen Blöße E1 bis E6 mit 40 Gew.-% Wasser und 6 Gew.-% NaCl (8°Be) versetzt. Nach 10 Minuten wurden 1,0 Gew.-% des Fettungsmittels Lipoderm Licker® A1 zugegeben, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, und nach 20 Minuten wurden 0,4 Gew.-% wässrige Ameisensäure

schaft, und nach 20 Minuten wurden 0,4 Gew.-% wässrige Ameisensäure (20 Gew.-%) zugesetzt. Nach 30 Minuten wurden 0,8 Gew.-% 98 Gew.-% Schwefelsäure zugesetzt; der pH-Wert betrug 3,0. Nach weiteren 90 Minuten wurden 2,5 Gew.-% einer mit Wasser im Volumenverhältnis 1:3 verdünnten Dispersion des Lederfarbstoffes Relugan®

5 GTP, 3,0 Gew.-% einer mit Wasser im Volumenverhältnis 1:2 verdünnten Dispersion des Syntangerbstoffes Basyntan® SW flüssig (beide Reagenzien kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft) und 2,0 Gew.-% eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts, hergestellt nach US 5,186,846, Beispiel „Dispergiermittel 1“ zugegeben. Man ließ 90 Minuten bei gelegentlichem Drehen einwirken und stimpfte danach mit 0,2 Gew.-% Natriumformiat auf einen pH-Wert von 3,9 ab. Nach 15 Stunden Einwirkzeit gab man weitere 0,2 Gew.-% Natriumformiat und 10 0,2 Gew.-% NaHCO₃ zu. Der pH-Wert betrug nun 4,0. Nach weiteren 90 Minuten gab man 0,2 Gew.-% einer im Volumenverhältnis 1:3 mit Wasser verdünnten Dispersion von Fungizid Cortymol® Fun zu.

15 Nach beendeter Einwirkung ließ man die Restflotte ab und erhielt die Restflossen E1-5 bis E6-5 sowie die erfindungsgemäßen Leder L E1 bis L E6.

20 4. Beurteilung der Blößen gemäß Vergleichsbeispiel B V1 und der erfindungsgemäß Beispiele B E1 bis B E7 sowie der Leder gemäß Vergleichbeispiel L V1 und gemäß der erfindungsgemäßen Beispiele L E1 bis L E7

25 Die erfindungsgemäß hergestellten Leder zeichneten sich gegenüber dem Leder gemäß Vergleichsbeispiel durch einen glatteren und flacheren Narben ohne sichtliche Nubuckierung aus.

Die Epidermis und die Haare mit Haarwurzel waren aus den Blößen gemäß der erfindungsgemäß Beispiele vollständig entfernt bzw. zerstört. Besonders auffällig und vorteilhaft war das sehr helle Aussehen der erfindungsgemäß Blößen. Die für 30 Kalk/Natriumsulfid-Äscher üblichen bläulichen Schatten (Reaktion von Sulfid mit Eisen-Ionen) sowie Kalkschatten, die zu unegalen Färbungen insbesondere bei hellen Farbtönen führen können, fehlten völlig. Auch die Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Blößen im Hinblick auf Schwellung waren ausgezeichnet.

35 5. Weiterverarbeitung des Leders gemäß Vergleichsbeispiel L V1 und gemäß der erfindungsgemäß Beispiele L E1 bis L E7 in der Nachgerbung

Es wurden die folgenden Polymere verwendet:

40 Polymer 1: alternierendes Copolymer aus (C₂₀-C₂₄- α -Olefin)-Maleinsäureanhydrid; molarer Comonomeranteil der (Summe der α -Olefine) : Maleinsäureanhydrid 1:1, M_w

8900 g, Herstellung beschrieben in EP 0 412 389 B1 als Dispersion I. Einsatzform:
30,2 Gew.-% Dispersion.

Polymer 2: 30 Gew.-%ige wässrige, mit NaOH teilneutralisierte Polymerlösung; Homo-
5 polymer der Methacrylsäure, M_n ca. 10.000 g/mol; K-Wert nach Fikentscher: 12, Visko-
sität der 30 Gew.-% Lösung: 65 mPa·s (DIN EN ISO 3219, 23°C), pH 5,1.

Die nach 3. erhaltenen Leder wurden nach konventionellen Verfahren abgewelkt und
10 gefalzt. Die Falzstärke der Leder betrug 2,0-2,2 mm (Falzgewicht entspricht 25% Salz-
gewicht). Die Nachgerbung erfolgte wie folgt:

Das vorgegerbte Leder L V1 bzw. L E1 bis L E6 wurde bei einer Flottenlänge von
100 Gew.-% Wasser von 30°C mit 15 Gew.-% Polymer 1 als 30,2 Gew.-% wässrigen
15 Dispersion und 15 Gew.-% einer 30 Gew.-% wässrigen Dispersion von Polymer 2 be-
handelt (Einwirkschritt (a), s. Tabelle 4). Danach wurde dem Leder der handelsübliche
Farbstoff Luganil® Black AS fl. zugesetzt. Danach wurde nochmals 10 Gew.-% Poly-
mer 1 in Form der 30,2 Gew.-%-igen wässrigen Dispersion und 2 Gew.-% Polymer 2
als 20 Gew.-% Dispersion zugesetzt. In der so entstandenen Flotte verblieb das Leder
für die in Tabelle 4 angegebene Zeit (Einwirkschritt (b)).

20 Danach wurde die Reaktionstemperatur erhöht, indem man 100% Wasser von 45°C
zugab. Man stellte mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,5 ein. In der so entstan-
denen Flotte verblieb das Leder für die in Tabelle 4 angegebene Zeit (Einwirkschritt
(c)).

25 Schließlich wurde das Leder mit einer Lösung von 1,5 Gew.-% Luganil® Black AS fl. in
100 Gew.-% Wasser und 0,7 Gew.-% Ameisensäure über einen Zeitraum von 45 Minu-
ten gefärbt, anschließend wie üblich gewaschen, fixiert und fertiggestellt. Man erhielt
30 die fertig gestellten Crust-Leder C V1 (Vergleichsbeispiel) sowie C E1 bis C E6 (erfin-
dungsgemäß).

Die Verfahrensparameter gehen aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3: Verfahrensparameter der Einwirkschritte in der Nachgerbung

		L V1, L E1 bis L E7
Einwirkschritt (a)		
Polymere	1 und 2	
Dauer	90 min	
Einwirkschritt (b)		
Polymere	1 und 2	
Dauer	180 min	
Einwirkschritt (c)		
Polymer	-	
Dauer	20 min	

Anschließend wurden die physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften

5 geprüft.

6. Beurteilung des fertiggestellten Leder C V1 und C E1 bis C E6

Die aus den erfindungsgemäßen Beispielen hergestellten Crustleder unterschieden

10 sich in ihren haptischen und optischen Eigenschaften durch den glatteren und feineren Narben vom Vergleichsbeispiel. Man erhielt Leder mit sehr guter Färbung, guter Festnarbigkeit bei gleichzeitig sehr guter Fülle und exzellenter Weichheit mit elegantem Griff. Die Werte gehen aus Tabelle 4 hervor.

15 Tabelle 4: Anwendungstechnische Eigenschaften von Crustledern C V1 und C E1 bis C E6

Beispiel	Enthaarungswirkung	Narbenfestigkeit Wet white-Leder	Stichausreißkraft nach DIN 53331 [N]
C V1	2	2	140
C E1	1	1	172
C E2	1	1	178
C E3	1	1	180
C E4	1	1	187
C E5	1	1	190
C E6	1	1	181
C E7	1	1	195

Die Beurteilung der Enthaarungswirkung und der Narbenfestigkeit erfolgte visuell mit Noten wie in der Schule von 1 (sehr gut) bis 6 (ungenügend).

7. Aufarbeitung der Restflossen

5

Allgemeine Arbeitsvorschrift am Beispiel der Restflossen nach Beispiel E1

Die Flotte Äscher E1-3 und Waschflotte Äscher E1-4 wurden vereinigt und mit konzentrierter Schwefelsäure (98 Gew.-%) auf einen pH-Wert 4,5 eingestellt. Der ausgefällte

10 Protein-Niederschlag wurde mit einer Kammerfilterpresse abgetrennt. Die Daten der vereinigten und gereinigten Flotten E1-3 und E1-4 sind unter 8.1 aufgeführt (Flotte E1-A). Die gereinigten Äscherflossen eigneten sich hervorragend als Weichflossen. Damit kann der Wasserverbrauch erheblich reduziert werden.

15 Die Restflossen der erfindungsgemäßen Beispiele ließen sich ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 4,5 ansäuern und die ausgefällten Proteine problemlos durch Filtration abtrennen. Die Restflossen waren außerdem fast klar.

20 Die Flotte gemäß Vergleichsversuch V1 ließ sich nicht ohne Vorsichtsmaßnahmen ansäuern, und entwickelte übel riechenden Schwefelwasserstoff. Auch nach Aufarbeitung ließ sie sich nicht zum Weichen von Rinderhäuten einsetzen.

8. Analytische Ergebnisse der Restflossen und Abwässer

25

Tabelle 5: analytische Ergebnisse der Restflossen und Abwässer

Versuch	Wasserverbrauch bis Gerbung [m ³]	Wasserverbrauch bis Gerbung [rel. %]	CSB [mg O ₂ /l]	CSB _{gesamt} [kg O ₂]	CSB [rel. %]
V1	10,30	100	13200	136,2	100
E1	2,80	27	15500	43,4	31
E2	2,80	27	16800	47,0	34
E3	2,80	27	18900	52,9	38
E4	2,80	27	18900	52,9	38
E5	2,80	27	19000	53,2	38
E6	2,80	27	17300	48,4	35
E7	2,80	27	18700	52,8	38

CSB: chemischer Sauerstoffbedarf

8.1. Proteinpräzipitat gemäß E1 - E6:

Jeweils ca. 100 - 150 kg, Trockensubstanz 30 Gew.-%, CSB [kg O₂/kg] 83,3 – 92,8, Aschegehalt 1,0 – 1,4 %

5

8.2. Aufgearbeitete und wiederverwendete Restflossen am Beispiel E1:

Tabelle 6: analytische Werte der aufgearbeiteten Restflossen E1-A

Flotte	Prozess	pH-Wert	TS [%]	Asche [Gew.-%]	CSB [mg O ₂ /l]	Flotte [Gew.-%]
E1-A	E1-3 + E1-4 (Vor Neutralisation)	12,4	7,8	0,8	44300	250
E1-A	E1-3 + E1-4 (Nach Neutralisation, nach Filtration)	4,5	5,7	2,6	6200	250

10

8.3. Verwendung von neutralisierten und von Protein befreiten Restflossen

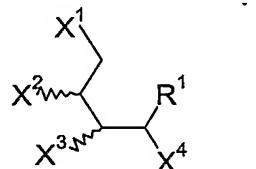
Weiche unter Verwendung von neutralisierten und von Protein befreiten Restflossen

15. Die Vorschrift 1.1 wurde mit einer gesalzenen Haut eines süddeutschen Rinds wiederholt, jedoch wurde Wasser ersetzt durch die unter 7. beschriebene neutralisierte und von Protein befreite Restfalte.

20. Anschließend wurde die geweichte Haut analog zu E1 weiter verarbeitet. Man erhielt ein Crustleder mit gleichen Eigenschaften wie C E1.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Hornsubstanzen aus Tierhäuten, dadurch gekennzeichnet, dass man Tierhäute in wässriger Flotte mit 0,05 bis 5 Gew.-%, 5 bezogen auf das Salzgewicht, einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I



10 oder deren korrespondierenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen oder Ammonium- oder Phosphoniumsalzen behandelt, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

15 R^1 gewählt wird aus Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit einer oder mehreren S-H oder O-H-Gruppen;

20 X^1 bis X^4 gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, O-H, S-H oder $N-HR^2$,

25 R^2 Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl oder eine C_1 - C_4 -Alkyl-C=O-Gruppe bedeutet,

wobei mindestens ein X^1 bis X^4 S-H bedeutet,

30 und für den Fall, dass R^1 weder O-H noch S-H enthält, mindestens ein weiteres X^1 bis X^4 ausgewählt ist aus S-H, OH oder $NH-R^2$,

35 und weiterhin mit mindestens einer Verbindung, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung von 100 Gewichtsteilen Grüngewicht eines süddeutschen Rinds mit 1 Gew.-% einer proteolytischen Enzympräparation mit 1000 LVE/g, 0,5 Gew.-% racemischen Dithiothreitol und 1,2 Gew.-% NaOH in Form einer 50 Gew.-% Lösung, die in drei Portionen zugegeben wird, in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Inneneinbauten ausgeschlossen wird, wobei Gew.-% jeweils auf Grüngewicht bezogen sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einer Verbindung, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert, um eine organische Verbindung handelt.
- 5
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einer Verbindung, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert, um ein Enzym handelt.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Enzym um eine Protease oder eine Peptidase handelt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivität nach Löhlein und Volhard der Verbindungen, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert bzw. katalysieren, im Bereich von 500 bis 15 2.000.000 LVE/kg Salzgewicht liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man R¹ gleich H wählt, X¹ und X⁴ gleich S-H und X² und X³ gleich O-H.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Menge an Verbindung, welche die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert, um den Faktor von mindestens 10 kleiner wählt als die Menge an Verbindung I.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von Harnstoff arbeitet.
10. Blößen, hergestellt nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.
- 30 11. Restflossen, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend Melanin oder Abbauprodukte von Melanin.
12. Verfahren zum Aufarbeiten von Restflossen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man sie in einem optionalen Schritt von Kalk abtrennt, dann 35 mit Säure neutralisiert und anschließend Proteine abtrennt.
13. Verwendung von neutralisierten und von Protein befreiten Restflossen nach Anspruch 12 zum Einweichen von Rohhäuten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C14C1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 03 097880 A (BASF AG ;PABST GUNTHER (DE); HUEFFER STEPHAN (DE); LAMALLE PHILIPP) 27 November 2003 (2003-11-27) page 1, line 7 – line 39 page 4, line 39 –page 9, line 10 example 1.5; table 1 page 13 ---	1-7, 10-12
A	DE 29 17 376 A (ROEHM GMBH) 13 November 1980 (1980-11-13) cited in the application example 1 ---	1-13
A	US 3 865 546 A (ZEMLIN JOHN C ET AL) 11 February 1975 (1975-02-11) examples 1,2 ---	1,9 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 2003

Date of mailing of the international search report

02/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11326

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 19590 A (NOVONORDISK AS ;ANDERSEN LARS PETER (DK)) 27 June 1996 (1996-06-27) cited in the application page 2, line 27 -page 7, line 12 example 2 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11326

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 03097880	A	27-11-2003	WO	03097880 A1		27-11-2003
DE 2917376	A	13-11-1980	DE	2917376 A1		13-11-1980
			AR	219237 A1		31-07-1980
			BR	8001516 A		11-11-1980
			ES	487960 A1		01-07-1980
			FR	2455084 A1		21-11-1980
			GB	2047738 A ,B		03-12-1980
			IN	154173 A1		29-09-1984
			IT	1128457 B		28-05-1986
			JP	1432630 C		24-03-1988
			JP	55145800 A		13-11-1980
			JP	62041560 B		03-09-1987
			US	4294087 A		13-10-1981
US 3865546	A	11-02-1975		NONE		
WO 9619590	A	27-06-1996	AU	693981 B2		09-07-1998
			AU	4297996 A		10-07-1996
			BR	9510211 A		04-11-1997
			CN	1171135 A		21-01-1998
			WO	9619590 A1		27-06-1996
			EP	0799321 A1		08-10-1997
			JP	10511714 T		10-11-1998
			NZ	297740 A		26-06-1998
			US	5834299 A		10-11-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/11326

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C14C1/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 03 097880 A (BASF AG ;PABST GUNTHER (DE); HUEFFER STEPHAN (DE); LAMALLE PHILIPP) 27. November 2003 (2003-11-27) Seite 1, Zeile 7 - Zeile 39 Seite 4, Zeile 39 -Seite 9, Zeile 10 Beispiel 1.5; Tabelle 1 Seite 13	1-7, 10-12
A	DE 29 17 376 A (ROEHM GMBH) 13. November 1980 (1980-11-13) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1-13
A	US 3 865 546 A (ZEMLIN JOHN C ET AL) 11. Februar 1975 (1975-02-11) Beispiele 1,2	1,9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17. Dezember 2003

02/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Anzeichen

PCT/EP 03/11326

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 19590 A (NOVONORDISK AS ;ANDERSEN LARS PETER (DK)) 27. Juni 1996 (1996-06-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 27 -Seite 7, Zeile 12 Beispiel 2 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patent-zeichen

PCT/EP 03/11326

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03097880	A	27-11-2003	WO	03097880 A1		27-11-2003
DE 2917376	A	13-11-1980	DE	2917376 A1	13-11-1980	
			AR	219237 A1	31-07-1980	
			BR	8001516 A	11-11-1980	
			ES	487960 A1	01-07-1980	
			FR	2455084 A1	21-11-1980	
			GB	2047738 A ,B	03-12-1980	
			IN	154173 A1	29-09-1984	
			IT	1128457 B	28-05-1986	
			JP	1432630 C	24-03-1988	
			JP	55145800 A	13-11-1980	
			JP	62041560 B	03-09-1987	
			US	4294087 A	13-10-1981	
US 3865546	A	11-02-1975	KEINE			
WO 9619590	A	27-06-1996	AU	693981 B2	09-07-1998	
			AU	4297996 A	10-07-1996	
			BR	9510211 A	04-11-1997	
			CN	1171135 A	21-01-1998	
			WO	9619590 A1	27-06-1996	
			EP	0799321 A1	08-10-1997	
			JP	10511714 T	10-11-1998	
			NZ	297740 A	26-06-1998	
			US	5834299 A	10-11-1998	